Dr. Carl Bodmann.

Beiträge zur Kenntnis der Tri- und der Diphenylmethan-Reihe.

Beiträge zur Kenntnis

der

Tri- und der Diphenylmethan-Reihe.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD
LIBRARY
BIBL.

vorgelegt von

Carl Bodmann

aus Gieboldehausen (Hannover).

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1908

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0002

Den Herren Gebrüdern

Achilles, Paul und Georges Blancpain

aus innigster Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom

VERFASSER.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz, auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Anregung und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen ganz besonderen und innigsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Der Kohlenstoffkern der Triphenylmethankörper kann auf verschiedenen Wegen aufgebaut werden:

1. durch Verknüpfung dreier Benzolkerne mit einem Methanderivat, so bei der Einwirkung von Benzol auf Chloroform unter Vermittelung von Aluminiumchlorid;

2. durch Vereinigung von zwei Benzolkernen mit einem Derivat des Phenylmethans, z. B. bei der vermittels Zinkstaub bewirkten Reaktion zwischen Benzol und Benzalchlorid;

3. durch Einführung von einem Benzolrest in einen Diphenylmethanabkömmling, z. B. im Sinne der Synthese des Triphenylmethans selbst aus Benzhydrol und Benzol, die durch Phosphorpentoxyd vermittelt wird.

Da der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit die Ausführung von Synthesen der dritten Art war, soll im Nachstehenden eine Übersicht der bisher bekannten Methoden zur Überführung von Diphenylmethan- in Triphenylmethankörper gegeben werden. Eine absolute Vollständigkeit wird dabei nicht angestrebt, doch dürften nur wenige Reaktionen dieser Art unberücksichtigt bleiben.

I.

Das Diphenylmethan selbst und seine nächsten Derivate mit intakter Methylengruppe sind durch *Kondensations*reaktionen mit Benzolkörpern nicht in Triphenylmethanverbindungen übergeführt worden, wohl aber durch gemeinschaftliche *Oxydation*. Da hierbei indessen eine intermediäre Bildung von Benzhydrolen aus den Methankörpern anzunehmen ist, so gehören die hier zu erwähnenden Fälle eigentlich der später zu besprechenden Benzhydrol- bezw. Benzophenon-*Kondensation* an. Als Beispiel sei erwähnt, daß das p-p'-Diaminodiphenylmethan, mit Anilin oder Toluidin vorsichtig zusammen oxydiert, p-Rosanilin bezw. Rosanilin selbst liefert [1] wie im Neufuchsinprozeß.

II.

Das Benzhydrol und seine Substitutionsprodukte sind in hohem Grade befähigt, mit verschiedenen Benzolkörpern Triphenylmethanderivate zu liefern. Die einfachste Reaktion dieser Art ist auch die älteste dieses Abschnittes. 1874 fand Hemilian [2], daß Benzhydrol, mit Benzol und Phosphorpentoxyd auf 130–140° erhitzt, Triphenylmethan liefert:

$$(C_6H_5)_2CH \cdot OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_3CH + H_2O .$$

[1] Höchster Farbwerke, D. P. 53927, vergl. Ber. **24,** R. 236; D. P. 59775, vergl. Ber. **25,** R. 257; D. P. 67013, vergl. Ber. **26,** R. 420. Vergl. ferner Eberhardt und Welter, Ber. **27,** 1814 [1894].

[2] Ber. **7,** 1204.

Als er die Reaktion auf das Toluol übertrug [1], gelangte er zu einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen, aus dem erst Emil und Otto Fischer [2] reines Diphenyl-p-Tolylmethan isolierten. Leicht und glatt dagegen verläuft die Kondensation zwischen Benzhydrol und Toluol bei Verwendung von Zinntetrachlorid als Wasser abspaltendem Mittel, wie Bistrzycki und Gyr [3] erst viel später feststellten. Auch die Xylole [4] sind vermittels Phosphorpentoxyd dieser Reaktion zugänglich. Statt des Benzhydrols selbst kann man auch Kernhomologe [5] und manche Substitutionsprodukte desselben (s. u.) verwenden.

Leichter als die Kohlenwasserstoffe kondensieren sich aromatische Amine mit Benzhydrol, insbesondere nach O. Fischer [6] das Dimethylanilin:

$$(C_6H_5)_2CH.OH + C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O +$$

$$HC\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ (C_6H_5)_2 \end{cases},$$

ähnlich das Monomethylanilin [7] und auch das Anilin selbst [8], sowie Aminodiphenylamin [9]. Selbst sulfonier-

[1] Ber. **7,** 1209 [1874].
[2] Ber. **16,** 2369 [1883].
[3] Ber. **37,** 659 [1904].
[4] Hemilian, Ber. **16,** 2360 [1883] und Ber. **19,** 3061 [1886].
[5] E. u. O. Fischer, Ann. der Chem. **194,** 265 [1878], ferner Elbs, J. pr. Ch. N. F. **35,** 476, 484, 498 [1887].
[6] Ber. **11,** 952 [1878]. Ann. der Chem. **206,** 113 [1881].
[7] v. Baeyer und Villiger, Ber. **37,** 2858 [1904].
[8] O. Fischer, Ber. **13,** 674 [1880] u. **24,** 727, [1891]. O. Fischer u. Roser, Ann. der Chem. **206,** 155 [1881].
[9] Höchster Farbwerke, D. P. 166308 [1904].

tes Anilin (Sulfanilsäure oder Metanilsäure) läßt sich mit Benzhydrol vereinigen [1]. Ganz besonders eingehend sind wegen ihres technischen Interesses die Produkte aus p-p'-Tetramethyldiaminobenzhydrol (sog. Michlersches Hydrol) und Aminen untersucht worden. Dasselbe vereinigt sich z. B. mit salzsaurem Dimethylanilin bei Gegenwart von freier Salzsäure schon bei 100° im Sinne der folgenden Gleichung zur Leukoverbindung des Krystallvioletts:

$$\left[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4\right]_2 CH \cdot OH + HC_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 =$$

$$H_2O + HC \left[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2\right]_3$$

Diese Reaktion bildet den Gegenstand des deutschen Patentes 27032 [2] der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Sie ist später von verschiedenen Seiten eingehend studiert worden, insbesondere von Noelting [3] und seinen Mitarbeitern. Dabei hat sich ergeben, daß der Hydrolrest für gewöhnlich in die p-Stellung zur Aminogruppe eingreift; ist diese aber besetzt, so findet die Vereinigung entweder in der o-Stellung zur Aminogruppe statt (falls Salzsäure als Kondensationsmittel angewandt wird) oder in der m-Stellung (wenn konzentrierte Schwefelsäure zugegen ist).

Michlers Hydrol ist nicht nur mit verschiedenen substituierten Aminen kondensiert worden, z. B. mit

[1] Suais, Bull. [3] **17,** 517 [1897].

[2] Ber. **17,** R. 244; vergl. Nathanson u. Müller, Ber. **22,** 1885 [1889].

[3] Ber. **24,** 553, 3126, 3136 [1891]; vergl. auch Kippenberg, Ber. **36,** 1140 [1897], sowie Rosanow, Diss. Fribourg [1907].

der Metanilsäure [1], sondern auch mit sulfonierten Kohlenwasserstoffen, z. B. Naphthalinsulfosäure [2], oder m-Toluolsulfosäure [3], ferner mit o- und p-Nitrotoluol [4], aromatischen Carbonsäuren, z. B. Benzoesäure [5], und manchen anderen Verbindungen.

Auffallender Weise wurde lange Zeit nicht festgestellt, ob Benzhydrol auch mit Phenolen kondensierbar wäre. Zwar war — wieder in einem Patent der Farbenfabriken vorm. Baeyer & Co [6] — angegeben, daß sich das p,p-Diaminodiphenylcarbinol oder auch das Michler'sche Hydrol mit Phenolen oder Naphtolen oder deren Carbon- oder Sulfosäuren zu Triphenylmethanderivaten vereinigen. Allein über das Verhalten des Benzhydrols selbst war in dieser Hinsicht nichts bekannt, bis Bistrzycki und Vlekke [7] fanden, daß auch dieser einfachste sekundäre aromatische Alkohol mit Phenolen in Benzollösung unter Vermittlung von Zinntetrachlorid oder von Zinkchlorid reagiere:

$$(C_6H_5)_2CH \cdot OH + C_6H_5OH =$$

$$(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4OH + H_2O \quad .$$

Später stellten Bistrzycki und Seeberg [8] fest,

[1] Fritsch, Ber. **29,** 2300 [1896].

[2] Farbenfabriken, vorm. Baeyer u. Co. D. P. 5896, vergl. Ber. **24,** R. 926.

[3] Geigy u. Co. D. P. 87176, vergl. Ber. **29,** R. 715.

[4] Farbenfabriken, vorm. Baeyer u. Co. D. P. 63743, vergl. Ber. **25,** R. 836.

[5] Farbenfabriken, vorm. Baeyer u. Co. D. P.

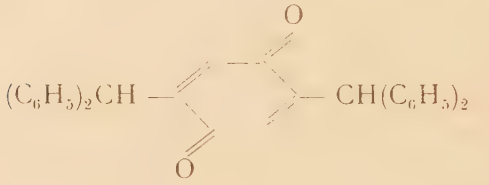
[6] D. P. 5483, vergl. Ber. **24,** R. 873.

[7] Ber. **35,** 3137, [1902] Ann. und Ber. **36,** 3561 [1903].

[8] Nach gef. Privatmitteilung.

daß die Kondensation auch bei Verwendung von Phenoläthern verlaufe. Hierher gehört ferner die von Fritsch[1] beschriebene Kondensation zwischen Michlers Hydrol und m-Aethoxybenzoesäure.

Sehr interessant ist die von Möhlau und Klopfer[2] beschriebene Kondensation zwischen Benzhydrol und Chinonen, welche in eisessigsaurer Lösung auf Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure eintritt. Benzochinon nimmt dabei zwei Benzhydrolreste auf unter Bildung von Benzochinon-bidiphenylmethan:



α-Naphtochinon dagegen reagiert mit nur einem Molekül Benzhydrol oder Michlers Hydrol. Letzteres vereinigt sich auch mit je einem Molekül p-Nitrosophenol oder p-Nitrosodimethylanilin sowie mit verschiedenen Chinonimidfarbstoffen.

III.

Ähnlich dem Benzhydrol dürfte in vielen Fällen das Benzhydrylamin reagieren, doch ist hierüber nur wenig bekannt. Genannt sei die Kondensation von Tetramethyldiaminobenzhydrylamin mit Toluidin in salz-

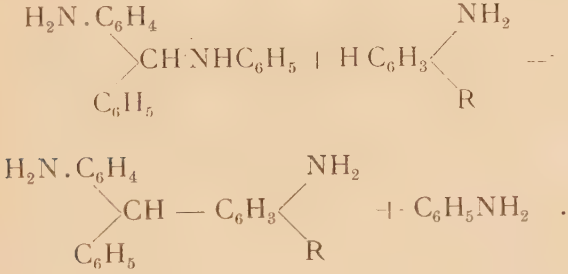
[1] Ann. der Chem. **329,** 66 [1903].

[2] Möhlau, Ber. **31,** 2351 [1898]. Möhlau und Klopfer, Ber. **32,** 2147 [1899].

saurer Lösung, wobei das salzsaure Salz der Leukobase des Krystallvioletts [1] entsteht :

$$\left[(CH_3)_2N.C_6H_4\right]_2CH.NH_2 + H.C_6H_4(CH_3)_2 + 2HCl = \left\{\left[(CH_3)_2N.C_6H_4\right]_3CH\right\}HCl + NH_4Cl \ .$$

Ganz ähnlich verläuft die Kondensation zwischen p-Aminobenzhydrylphenylamin und substituierten Anilinen [2]:



IV.

Vielseitiger ist die Verwendung des Benzophenons und seiner Derivate zur Herstellung von Triphenylmethanderivaten. Nach Döbner und Petschow [3] reagiert es, wenn es mit Dimethylanilin und Chlorzink 10 Stunden auf 180–190° erhitzt wird im Sinne folgender Gleichung :

[1] Kern und Sandoz, D. P. 64270 (Ber. **25,** R. 927); vergl. dazu Farbenfabriken von Baeyer u. Co. D. P. 103858 (Chem. Centrbl. 1900, I. 239).

[2] Höchster Farbwerke D. P.

[3] Ann. der Chem. **242,** 341 [1887],

$$(C_6H_5)_2CO + C_6H_5N(CH_3)_2 =$$

$$(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4N(CH_3)_2 \quad .$$

Weit wichtiger ist die analoge Reaktion[1] bei Verwendung des Michlerschen Ketons, das sich nicht nur mit Dimethylanilin, sondern auch mit ähnlichen tertiären oder sekundären aromatischen Aminen vereinigt. Als Kondensationsmittel dienen hiebei Phosgen oder Phosphorhalogenverbindungen oder Aluminiumchlorid. Erstere beide Reagentien führen vermutlich das Keton zunächst in das entsprechende Ketonchlorid $>CCl_2$ über, dessen Kondensationen im nächsten Abschnitte behandelt werden. Es sei daran erinnert, daß dieses Verfahren in der Technik eine große Rolle spielte (Phosgenfarben).

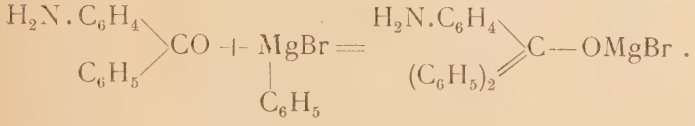
Recht auffallend ist die Reaktion von Frey[2], nach der Triphenylcarbinol in guter Ausbeute erhalten wird bei der Einwirkung von Brombenzol und Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzophenon. Ihr ganz ähnlich ist die Reaktion zwischen diesem Keton oder Phenyl-p-tolylketon einerseits und Natrium-p-tolyl[3], bezw. Natriumphenyl, wobei Diphenyl-p-tolylcarbinol entsteht, z. B.

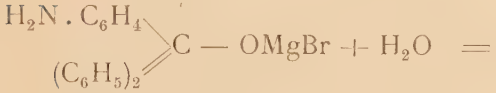
$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad >CO + C_6H_5 \\ \quad\diagup \\ C_6H_5 \end{array} \quad \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ Na \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3C_6H_4 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad >CONa \\ \quad\diagup \\ (C_6H_5)_2 \end{array} \quad .$$

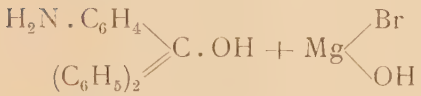
Hieran schließt sich die Verwendung der Grignard'schen Reaktion in verschiedenen Ausführungsformen.

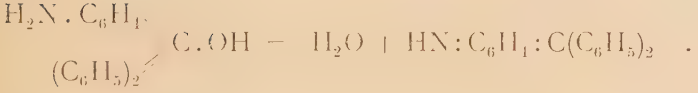
[1] Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. P. 27289 (Ber. **17**, 339).
[2] Ber. **28**, 2520 [1895].
[3] S. F. Acree, Am. Chem. Journ. **29**, 594 [1903].

Aus Benzophenon und den drei Tolylmagnesiumbromiden erhielt Acree[1] z. B. die drei isomeren Diphenyltolylcarbinole. In gleicher Weise gelangten von Baeyer und Villiger zu einer dimeren Form des p-Fuchsoniums:







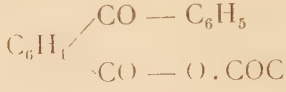


Auch die Magnesiumverbindung des p-Dimethylaminobrombenzols erwies sich als verwendbar zur Reaktion auf Benzophenon oder auf Michlers Keton[2].

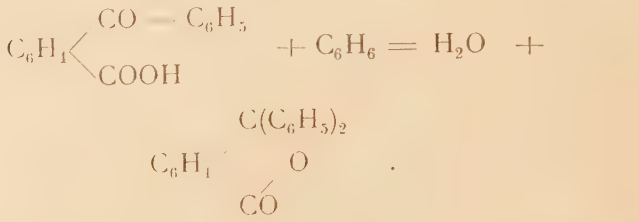
Lange bekannt und ziemlich eingehend untersucht sind die Kondensationen, welche Benzophenonorthocarbonsäuren (o-Benzoylbenzoesäuren) mit Kohlenwasserstoffen eingehen unter Vermittlung von Aluminiumchlorid. So zeigte von Pechmann[3], daß o-Ben-

[1] Ber. **37**, 999 [1904].
[2] Paul Ehrlich und Franz Sachs, Ber. **36**, 4297 [1903].
[3] v. Pechmann, Ber. **14**, 1865 [1881].

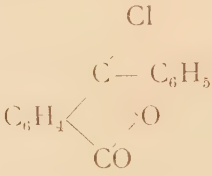
zoylbenzoesäure selbst oder besser ihr Anhydrid mit der Essigsäure,



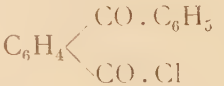
mit Benzol Diphenylphthalid ergibt:



Analog verläuft die Reaktion unter Verwendung von Toluol[1], auch dann, wenn an Stelle der Benzoylbenzoesäure deren Chlorid verwendet wird. Für dieses Chlorid nimmt Guyot[2] — wie es scheint mit Recht — eine Formel an, die der unsymmetrischen des Phthalylchlorides entspricht, nämlich:



während Limpricht[3] die Formel



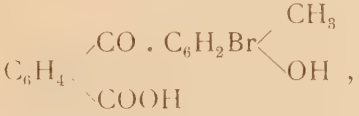
bevorzugt.

[1] v. Pechmann, Ber. **14,** 1867 [1881].

[2] Bull. de la Soc. chim. [III] **15,** 133 [1896]; **17,** 969, 977 [1897].

[3] Limpricht, Ann. der Chem. **299,** 308, [1898].

Auf diese für die vorliegende Arbeit besonders wichtige Reaktion kommen wir noch zurück. Früher noch als die Kohlenwasserstoffe paarte v. Pechmann das Phenol mit der o-Benzoylbenzoesäure, wobei er Zinntetrachlorid bei 115–120° als Kondensationsmittel verwandte. Kurz vorher hatte Fraude die o-(Methylbrom-p′-oxybenzoyl)-Benzoesäure,



durch Zusammenschmelzen mit Resorcin oder Pyrogallol in gemischte Phthaleïne übergeführt, ohne diese jedoch zu isolieren.

V.

Endlich kommt als Derivat des Diphenylmethans, das leicht in Abkömmlinge des Triphenylmethans überzuführen ist, das sogenannte Benzophenonchlorid (ms-Dichlordiphenylmethan),

$$C_6H_5 . CCl_2 \text{ — } C_6H_5 \text{ ,}$$

in Betracht.

Es reagiert, wie schon Caro und Graebe[1] im Jahre 1878 feststellten, wenn es mit Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure auf 100–140° erhitzt wird, unter Bildung von Aurin:

$$(C_6H_5)_2CCl_2 + C_6H_5OH = 2HCl + (C_6H_5)_2C{<}C_6H_4{=}O \text{ .}$$

Wird das Chlorid mit Dimethylanilin für sich allein

[1] Ber. **11**, 1350.

schwach erwärmt, so gelangt man nach O. Fischer[1] zu einer Base von der Formel $C_{21}H_{21}N$, während von Baeyer und Villiger aus den gleichen Komponenten, jedoch unter Zusatz von Chlorzink und in der Kälte, das zu erwartende Carbinol von der Formel:

$$(C_6H_5)_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} - C_6H_4N(CH_3)_2$$

darstellten. Die Angabe O. Fischers bedarf noch weiterer Aufklärung.

Auch mit Kohlenwasserstoffen vereinigt sich ein p-nitriertes Benzophenonchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach v. Baeyer und Villiger[2]:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ O_2N\,.\,C_6H_4 \end{matrix}\right> CCl_2 + C_6H_6 = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ O_2N\,.\,C_6H_4 \end{matrix}\right> CCl + HCl\,.$$

Immerhin ist die Verwendung des Benzophenonchlorides für synthetische Zwecke dieser Art noch nicht sehr eingehend studiert worden. Daß seine intermediäre Bildung bei gewissen Kondensationen, die von Benzophenonen selbst ausgehen, anzunehmen ist, wurde oben, Seite 14 erwähnt.

Mit der Verwendung von Derivaten eines ms-Monochlordiphenylmethans zum Aufbau von Triphenylmethankörpern beschäftigt sich das erste Kapitel der nachfolgenden Experimentalarbeit, die an die Untersuchungen von Bistrzycki und Flatau anknüpft.

[1] Ber. **12,** 1690 [1879].

[2] Ber. **37,** 605 [1904]; vergl. Tschacher, Ber. **21,** 190 [1888].

EXPERIMENTELLER TEIL.

I. KAPITEL.

Von der Di- zur Triphenylmethanreihe.

Darstellung von o-Oxydiphenylessigsäurelacton.

Den Ausgangspunkt für die nachstehend beschriebene Darstellung neuer Triphenylmethanabkömmlinge bildete das o-Oxydiphenylessigsäurelacton, das durch Kondensation von Mandelsäure mit Phenol nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau[1] leicht zu erhalten war:

Ein fein zerriebenes Gemenge von 25 g Mandelsäure mit 35 g Phenol wurde mit 100 g 73-prozentiger Schwefelsäure unter öfterem Umrühren langsam auf 125–130° erhitzt und etwa zehn Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Bei etwa 60° trat eine klare Lösung ein, die sich aber gegen 80° trübte und bei ungefähr 100–110° eine klare, braune Ölschicht abschied. Nachdem das Reaktionsgemisch noch einige Male durchgeschüttelt war, wurde es nicht direkt abgekühlt, sondern ohne weitere Erhitzung sich selbst überlassen; es ist nämlich

[1] Bistrzycki u. Flatau, Ber. d. D. Chem. Gesellschaft: **28,** 989 [1895] und **30,** 124 [1897].

nicht zweckmäßig, diese Abkühlung zu beschleunigen, da sonst die ölige Masse sich leicht an den Wandungen des Erlenmeyerkolbens festsetzt und von diesen schwer loszubringen ist. Alsdann wurden ungefähr 200 ccm Wasser hinzugegeben. Das Öl verwandelte sich in eine feste Masse, die zerkleinert und nach öfterem Auswaschen mit kaltem Wasser mit kalter, verdünnter Sodalösung digeriert wurde. Dabei ging die Masse bald in ein krystallinisches Pulver über, das, abgesaugt und abermals mit kaltem Wasser ausgewaschen, schon nahezu reines *o-Oxydiphenylessigsäurelacton* darstellt, während die gleichzeitig entstehende p-Oxyessigsäure von der Sodalösung aufgenommen wird. Diese erste Ausbeute an Lacton konnte bis auf 20 g gesteigert werden. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol von 92 Gewichtsprozent wird das Lacton in einer Ausbeute von ungefähr 15 g rein erhalten. Dabei ist die Anwendung einer unnötig großen Menge Alkohol und namentlich ein zu langes Kochen zu verweiden, da sonst das Lacton gar nicht oder nur in schlechter Ausbeute auskrystallisiert (Vrgl. S. 52.)

Die chemischen Vorgänge bei dieser Kondensation entsprechen folgenden Gleichungen :

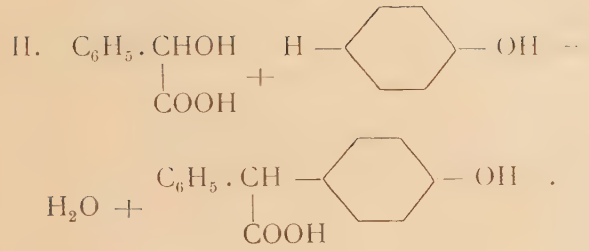
I. $C_6H_5 . CH{:}OH \quad H-$ $= 2H_2O +$

$+$

$CO{:}OH \quad H{:}O$

$C_6H_5 . CH-$.

$CO \quad O$

II. 

Das Lacton selbst löst sich beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in eine bräunliche übergeht.

Kohlenoxydabspaltung.

Tertiäre Carbonsäuren wie die p-Oxytriphenylessigsäure spalten beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure sehr leicht Kohlenoxyd ab [1]. Die analogen sekundären Säuren, z. B. die p-Oxydiphenylessigsäure [2], ergeben weniger Kohlenoxyd und dieses erst bei höherer Temperatur. Von *Lactonen* der entsprechenden tertiären o-Oxysäuren ist bisher nur das p-Kresyl-Diphenylessigsäurelacton und das 2,4-Dioxy-Diphenylessigsäurelacton untersucht worden [3], die beide weniger als die Hälfte der monomolekularen Menge von Kohlenoxyd ergaben. — Lactone von ähnlich gebauten *sekundären* Säuren sind bisher überhaupt nicht untersucht worden, weshalb jetzt das obige o-Oxy-diphenylessigsäurelacton einer Kohlenoxydabspaltung unterworfen wurde

[1] Vergl. hierüber z. B. Bistrzycki u. L. Mauron, Ber. **40,** 4370 [1907].
[2] Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. **39,** 63 [1906].
[3] Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. **39,** 61 [1906].

in dem Apparat und unter Innehaltung der Bedingungen, die von Bistrzycki und v. Siemiradzki ausführlich (l. c. p. 53) beschrieben worden sind. (Vergleiche S. 38.)

Das Lacton färbt sich beim Zufließen der konzentrierten Schwefelsäure zuerst gelb, bei 60–70° braun bis dunkelschwarz. Bei 80° beginnt Kohlenoxyd sich abzuspalten, bei 100° waren es bereits 6 ccm. Die Hauptmenge des Kohlenoxyds wird bei 120–125° entwickelt. Es wurde allmählich bis auf 200° erhitzt und zwar so lange, bis keine Zunahme des aufgefangenen Kohlenoxyds mehr zu beobachten war.

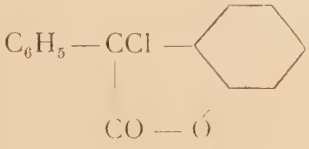
0,1780 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft

7,7 ccm feuchten Kohlenoxyd bei 15° und 709 mm Druck

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2$ — CO :
4,74 %	13,33 %.

Wie man sieht, verläuft die Abspaltung bei weitem nicht quantitativ, ist jedoch auffallender Weise verhältnismäßig weitergehend als die beim p-Kresyldiphenylessigsäurelacton, welches erst bei zirka 200° 2,47 % statt 9,33 % Kohlenoxyd ergab. Diese Verschiedenheit hängt vielleicht damit zusammen, daß der Lactonring der Oxydiphenylessigsäure leichter aufzuspalten ist als der der tertiären Säure.

o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton,



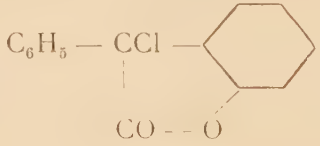
Das beschriebene o-Oxydiphenylessigsäurelacton läßt sich nach Bistrzycki und Flatau [1] merkwürdig leicht bromieren, und in dem entstehenden Bromprodukt kann das Bromatom wieder ungemein leicht durch verschiedene Reste wie die Äthoxyl- oder die Aminogruppe [2] ausgetauscht werden. Ein Ersatz des Bromatoms durch ein Alkyl oder Aryl ist bisher nicht ausgeführt worden. Es lag im Sinne der in der Einleitung gegebenen Erwägungen nahe, z. B. den Ersatz des Bromatoms durch Reste von Phenoläthern, wie das Anisyl, $C_6H_4OCH_3$, anzustreben unter Verwendung von Aluminiumbromid oder Aluminiumchlorid. Daraufhin angestellte Versuche, das Bromlacton vermittels Aluminiumbromid mit Anisol zu kondensieren, hatten indessen keinen Erfolg. Sie wurden übrigens nicht sehr variiert wegen des verhältnismäßig hohen Preises des Aluminiumbromides ; vielmehr wurde jetzt versucht, ein analoges *Chlor*lacton zu erhalten, um dieses dann unter Zuhilfenahme von Aluminium*chlorid* mit Phenoläthern zu kondensieren. Zu diesem Zwecke wurde das o-Oxydiphenylessigsäurelacton in Schwefelkohlenstoff gelöst und Chlor eingeleitet. Allein es gelang nicht, auf diesem Wege ein brauchbares Chlorprodukt zu fassen, auch

[1] Bistrzycki u. Flatau, Ber. **30,** 127 [1897].
[2] Cramer, Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 2815 [1898].

nicht beim Zusatz von Brom oder Jod als Überträger. Dagegen führte ein kleiner Umweg zum Ziel: Das Bromatom des bromierten o-Oxydiphenylessigsäurelactons läßt sich durch Chlor glatt verdrängen unter Bildung des gewünschten Chlorproduktes.

5 g Lacton wurden in ungefähr 10 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, auf dem Sicherheitswasserbade gelinde angewärmt und filtriert. In diese klare, noch etwas warme Lösung wurde dann ungefähr 20–30 Minuten lang ein Strom trockenen Chlors eingeleitet. Die Reaktion verläuft zwar auch ohne vorheriges Erwärmen, jedoch minder glatt. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten rot, Bromdämpfe entstiegen dem Kolben. Nachdem diese auch beim Umschütteln nicht mehr bemerkbar waren, konnte die Reaktion für beendet angesehen werden. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes in einer Krystallisierschale schied sich das Chlorprodukt in rhombenförmigen Tafeln aus, die aus heißem Ligroin umkrystallisiert wurden. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug nur ungefähr 1,5 g. Bei späteren Versuchen erhielt ich aus 10 g Lacton: 14 g Bromlacton, daraus 6 g reines, umkrystallisiertes Chlorlacton. Leitet man nicht lange genug Chlor ein, so bildet sich leicht ein dickes, braunes Öl, das schwer oder gar nicht zum Krystallisieren zu bringen ist.

Das so erhaltene o-Oxydiphenylchlorsäurelacton,



schmilzt bei 52–52 ½°; es ist sehr leicht löslich in heißem Ligroin, kaltem Benzol oder Äther. Beim Schüt-

teln mit konzentrierter Schwefelsäure liefert es unter Salzsäuregasentwicklung eine schöne, violett-blaue Lösung, deren Farbe sich beim gelinden Erwärmen ändert und bei starkem Erhitzen bräunlich-gelb wird.

Die zur Analyse bestimmte Menge wurde nochmals aus heißem Ligroin umkrystallisiert und während eines Tages im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1512 g Substanz lieferten nach Carius
0,0888 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_9O_2Cl$:
14,53 %	Cl 14,51 %

Das Chlorlacton erwies sich in der Tat als geeignet zur Kondensation mit Phenoläthern.

Kondensation von o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton mit Anisol.

p'-Methoxy-o-Oxytriphenylessigsäurelacton.

4 g o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton wurden in einem Rundkolben in ungefähr 30 ccm getrocknetem Benzol gelöst und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gelinde erwärmt mit der gleichen molekularen Menge Anisol 2 g versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Sodann wurden in kleinen Anteilen 5 g gepulvertes Aluminiumchlorid hinzugesetzt. Da die Einwirkung desselben so momentan und heftig ist, daß die Konden-

sation dadurch gefährdet werden könnte, so empfiehlt sich, es durch den Rückflußkühler hinzuzugeben. Die an den Wandungen des Kühlers haftenden Reste werden durch Benzol abgespült. Das Reaktionsgemisch, das sich sofort nach Zusatz des Aluminiumchlorids tief braun färbt, wird noch 20–30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, nämlich so lange, bis aus dem Kühlrohr keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Alsdann wird das Gemisch abgekühlt und im Scheidetrichter fünf bis sechs Mal mit kaltem Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure kräftig durchgeschüttelt, um das überschüssige Aluminiumchlorid zu entfernen. Nach dem Verdunsten der Benzolschicht hinterblieb ein ziemlich harter Rückstand, der aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

Das Produkt ist in der Kälte leicht löslich in Eisessig, aus dem es auf Zusatz von Wasser bei einigem Stehen in prismatischen Nädelchen kystallisiert, ferner in der Kälte leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht auch in Ligroin oder Methylalkohol, auch ziemlich leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in farblosen, kleinen, durch zwei Endflächen dachförmig abgestumpften, dicken Prismen.

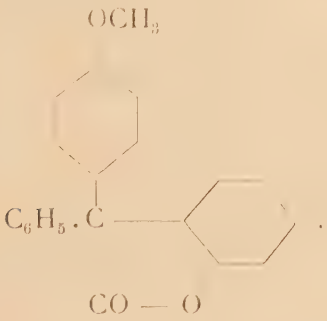
Es beginnt bei 71° zu erweichen und schmilzt zwischen 74–75°. In konzentrierter Schwefelsäure ist es beim Schütteln ohne Färbung löslich. Ausbeute an reiner Substanz 1 g.

Die Analyse der im Vakuum über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1978 g Substanz lieferten
0,5798 g Kohlendioxyd und
0,0910 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_3$:
79,94 %	C 79,74 %
5,11 %	H 5,06 %

Diese Zahlen entsprechen dem erwarteten p'-Methoxy-o-Oxytriphenylessigsäurelacton,



Das Lacton erweist sich als sehr schwer aufspaltbar. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge geht die Substanz nur langsam in Lösung, selbst wenn ein wenig Alkohol hinzugesetzt wird. Die von dem unveränderten Anteil abgegossene klare Lösung lieferte nach dem Wegkochen des Alkohols bei Zusatz von Salzsäure einen weißen Niederschlag, der sich durch seine Löslichkeit in verdünnter Sodalösung als die zugehörige Säure erwies.

Kondensation von o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton mit Phenetol.

p'-Äthoxy-o-Oxytriphenylessigsäurelacton.

4 g o-Oxydiphenylessigsäurelacton wurden in Benzol gelöst und mit 4,5 g Phenetol (2 Moleküle) in einem Rundkolben am Rückflußkühler zum Sieden gebracht.

Sodann wurden, wie im vorigen Falle, 5,5 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Die anfangs klare Lösung färbte sich schnell rötlich, später tief rot bis braun. Während der ganzen Dauer der Kondensation entwich aus dem Kühlrohre ein starker Strom von Chlorwasserstoff. Als beim erneuten Hinzufügen von Aluminiumchlorid keine oder nur eine ganz geringe Menge von Salzsäuredämpfen bemerkbar war, konnte die Reaktion für beendet angesehen werden. Das Gemisch wurde sodann abgekühlt und in einem Scheidetrichter mit kaltem Wasser, dem verdünnte Salzsäure zugesetzt war, ausgewaschen. Das Lacton blieb in der Benzolschicht. Die nach dem Verdunsten des Benzols zurückgebliebene ölige Masse wurde mit Äther öfters durchgerührt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wobei sie alsbald fest wurde. Nun wurde sie auf Tonteller gestrichen, um geringe Mengen öliger Verunreinigungen zu entfernen. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, bildet sie anscheinend monokline Prismen mit Basis und seitlichen Abstumpfungsflächen. Sie sind ziemlich löslich in kaltem Alkohol oder Ligroin, leichter in Eisessig, erweichen von 82° an und schmelzen bei 84 ½–85 ½°.

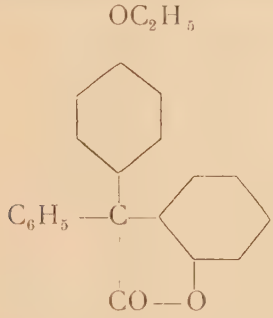
Die Analysensubstanz wurde nochmals aus Äthylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1842 g Substanz lieferten
0,5398 g Kohlendioxyd und
0,0964 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
79,92 %	C 80,00 %
5,81 %	H 5,48 %

Diese Analysenzahlen entsprechen dem gesuchten p′-Äthoxy-o-oxytriphenylessigsäurelacton,



Die Kondensation mit Phenetol verlief glatter als die mit Anisol. Auch ging die Krystallisation leichter von statten und die Ausbeute war eine bessere als die beim Anisol ; sie betrug diesmal 2 g an reiner Substanz. Es wurde deshalb zu weiteren Versuchen stets das Phenetollacton verwendet.

m′-Brom-p′-äthoxy-o-oxy-triphenylessigsäurelacton.

Um das Phenetolprodukt näher zu charakterisieren, wurde es einer Bromierung unterworfen.

1 g p′-Äthoxy-o-Oxytriphenylessigsäurelacton wurden in Chloroform gelöst und mit einem kleinen Überschusse an Brom versetzt. Es trat sofort unter starker Entwickelung von Bromwasserstoff eine Bromierung ein. Nachdem die Hälfte des Chloroforms im Vakuum verdunstet war, wurde zum Rückstande Ligroin gegeben. Es schied sich eine klare, ölige Schicht ab, die aus Eisessig und Wasser krystallisiert wurde. So wurden konzentrische Büschel farbloser, kleiner, prismatischer Nadeln erhalten. Von konzentrierter Schwefel-

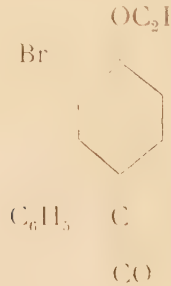
säure werden sie beim gelinden Erwärmen mit violetter Färbung aufgenommen, die bei stärkerem Erhitzen in Bräunlichgelb übergeht. Sie sind ziemlich leicht löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in kaltem Benzol, reichlich löslich auch in warmem Ligroin, aus welchem sie beim Erkalten in Prismen krystallisieren.

Der Körper schmilzt nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 92–93 ½°. Die Analysensubstanz wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

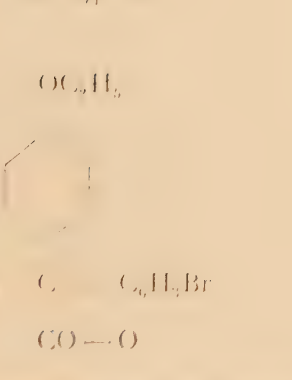
0,1368 g Substanz gaben nach Carius
0,0632 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3Br$:
Br 19,66 %	Br 19,55 %

Das der Analyse zufolge eingetretene Bromatom nimmt sehr wahrscheinlich eine o-Stellung zur Äthoxylgruppe ein :



Die Formel:

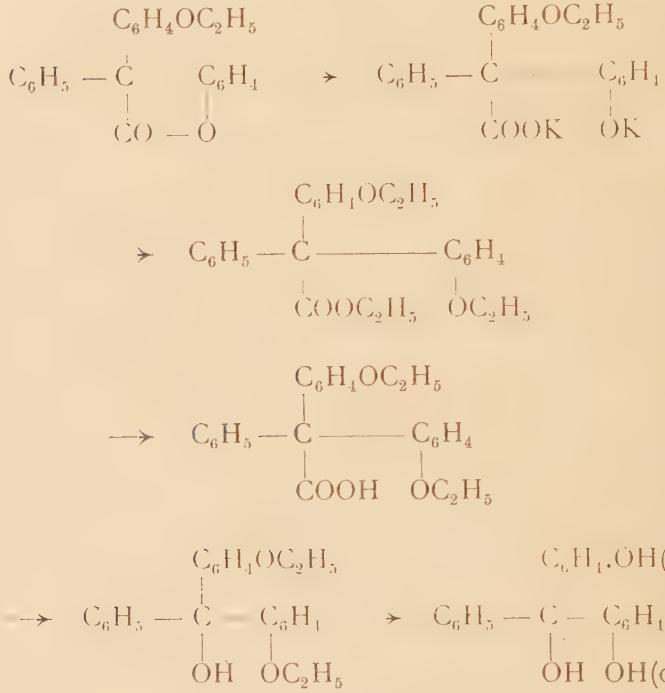


dürfte nicht in Betracht kommen, da Bistrzycki und Flatau[1] konstatiert haben, daß bei der Einwirkung auch eines großen Überschusses von Brom der Phenolrest des o-Oxydiphenylessigsäurelactons nicht bromiert wird.

Daß die freien o-Oxytriphenylessigsäuren aus den entsprechenden Lactonen nicht leicht zu erhalten sind, (weil sie große Neigung haben, sich in die Lactone zurückzuverwandeln), haben Bistrzycki und seine Mitarbeiter wiederholt beobachtet. Die Darstellung nicht lactonisierbarer Derivate von o-Oxytriphenylessigsäuren war von Interesse, weil sie voraussichtlich durch Kohlenoxydabspaltung in Abkömmlinge des o-Oxytriphenylcarbinols übergehen konnten, die, ähnlich wie das inzwischen von v. Baeyer und Diehl[2] dargestellte o-Oxytriphenylcarbinol selbst von Wichtigkeit sein konnten. Zur Erreichung dieses Zieles lag es nahe, die oben beschriebenen Lactone, z. B. das anisylierte Lacton in alkalischer Lösung aufzuspalten, das entstandene Kaliumsalz gleichzeitig oder hinterher zu äthylieren,

[1] Bistrzycki. Gefl. Privatmitteilung.
[2] Ann. der Chem. **354,** 167 [1907].

den zu erwartenden Ätherester zu verseifen, die so erhaltene Säure der Kohlenoxydabspaltung zu unterwerfen und das resultierende Carbinol zu entäthylieren :



Leider ließ sich nur ein Teil dieser Reaktionsfolge durchführen.

p′-Äthoxy-o-Oxytriphenylessigsaures Kalium.

4 g p′-Äthoxy-o-Oxytriphenylessigsäurelacton wurden in einem Becherglase mit verdünnter Kalilauge versetzt und auf dem Drahtnetze gelinde erwärmt.

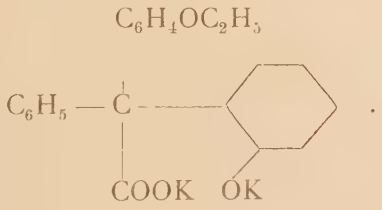
Auf Zusatz von etwas Äthylalkohol löste sich das Lacton. Der zugesetzte Alkohol wurde dann durch Erhitzen wieder verflüchtigt. Es schied sich eine weiße, krystallinische Masse aus, die abgesaugt und folgendermaßen umkrystallisiert wurde:

Die ganze Menge wurde in einem Erlenmeyerkölbchen mit ziemlich wenig vorher erwärmtem Wasser, dem einige Tropfen verdünnte Kalilauge zugesetzt waren, versetzt. Das Kaliumsalz ging alsbald in Lösung. Nach weiterem Zusatz von einigen wenigen Tropfen verdünnter Kalilauge schied sich bei ruhigem Stehenlassen ein dicker, weißer Brei aus, der dicht verfilzte, mikroskopisch feine Nädelchen bildete, die abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurden. Das so umkrystallisierte und zur Analyse vorbereitete Salz wurde bei 100° getrocknet und mit konzentrierter Schwefelsäure wiederholt abgeraucht.

0,2002 g Substanz gaben
0,0832 g Kaliumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4K_2$:
K 18,66 %	18,39 %

Der Analyse zufolge liegt das erwartete Dikaliumsalz vor:



Äthylierung des Kaliumsalzes:

o-p'-Diäthoxytriphenylessigsäure-Äthylester.

4 g des obigen Kaliumsalzes wurden, nachdem sie fein gepulvert und bei 110° getrocknet waren, mit 2 ccm absolutem Alkohol und mit 3,4 g (2 ½ Molekül) Äthyljodid in einem zugeschmolzenen Rohre ungefähr fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Es ist notwendig, sowohl nur absoluten Alkohol als auch die angegebene Menge Äthyljodid zu nehmen, da sonst die Esterifizierung gar nicht oder nur mit sehr geringer Ausbeute eintritt. Schon nach Verlauf von ungefähr zwei Stunden bildete sich im Rohre eine halb ölige, halb harzige, grüne Masse, während sich das gebildete Kaliumjodid in Krystallen absetzte. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Inhalt in ein Becherglas gespült und mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen, um das gebildete Kaliumjodid in Lösung zu bringen. Es hinterblieb eine grüne, schmutzige, kittähnliche Masse, die jedoch durch Kühlung mit Eiswasser und öfteres Reiben mit dem Glasstabe bald fest wurde. Nach dem Krystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Wasser bildete das Produkt Aggregate von mikroskopischen, farblosen, rhombenförmigen Täfelchen oder kurzen, sechsseitigen, abgestumpften Prismen.

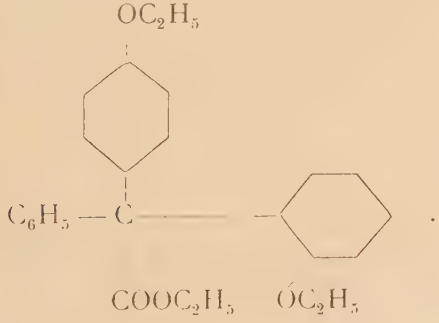
Der Schmelzpunkt lag bei 102 ½–103 ½°. In heißem Alkohol, ebenso auch in kaltem Äther ist die Substanz leicht löslich; desgleichen in Benzol, auch in kochendem Ligroin, aus welch' letzterem sie beim Erkalten gleichfalls schön krystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz läßt leider viel zu wünschen übrig. Im

besten Falle wurden nur 2 g reiner Substanz aus 4 g des Kaliumsalzes erhalten, also ungefähr 45–50 % der theoretisch möglichen Menge. Die Analysensubstanz wurde im Vakuum getrocknet. Die Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0,1464 g Substanz ergaben
0,4186 g Kohlendioxyd und
0,0940 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_4$:
C 77,98 %	C 77,22 %
H 7,13 %	H 6,93 %

Nach der Zusammensetzung und der Entstehungsweise liegt der gesuchte Ätherester vor:



Versuche zur Verseifung des Esters.

Die Verseifung des vorstehend beschriebenen Esters begegnete unerwarteten Schwierigkeiten. Sie wurde zunächst versucht durch längeres Kochen mit mäßig

konzentrierter alkoholischer Kalilauge (2 g Stangenkali gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol), jedoch ohne Erfolg.

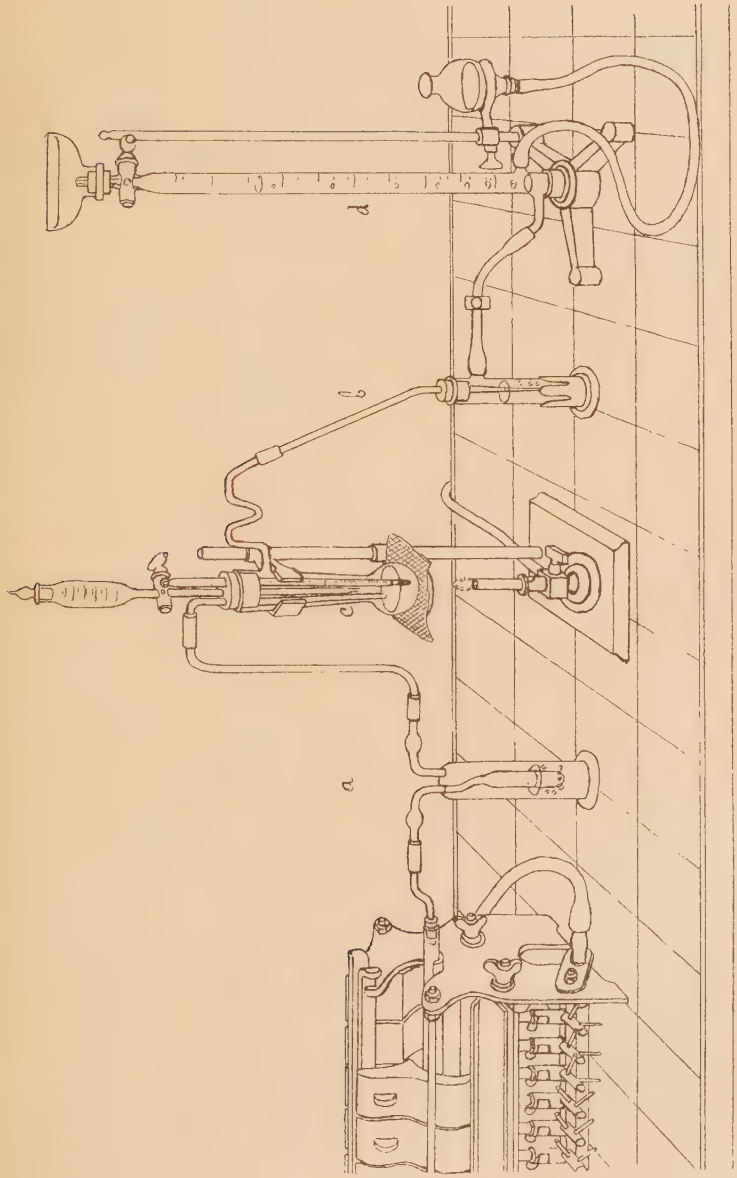
Es wurden sodann 1,7 g metallisches Natrium in ungefähr 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, zuletzt unter Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Von dieser alkoholischen Natriumäthylatlösung wurde nun die Hälfte, also 15 ccm, mit 1 g des Esters drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Es schied sich ein schmutziger Körper aus, der nach dem Abdestillieren des Alkohols folgendermaßen behandelt wurde:

Es wurde die ganze Masse mit Wasser versetzt, sodann der letzte Rest des Alkohols zuerst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade weggekocht. Hierauf wurde stark abgekühlt, filtriert und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Es schied sich ein gelber bis orangefarbiger Körper aus, der, obwohl öfters umkrystallisiert, keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte. Auch war die Ausbeute so minimal, daß von einer Weiterverarbeitung des Körpers abgesehen werden mußte.

Die Schwierigkeit, Triphenylessigsäureester zu verseifen, ist nach dem Abschlusse dieser Arbeit von verschiedenen Seiten bestätigt worden: J. Gyr[1] konnte den Triphenylessigsäuremethylester mit normaler methylalkoholischer Kalilauge stundenlang kochen, ohne daß eine Verseifung eintrat, und Schmidlin und Hodgson[2] geben an:

[1] Nach gefälliger Privatmitteilung. Vgl. Ber. **41**, 4318 (1908).

[2] Schmidlin und Hodgson, Ber. der D. chem. Gesellschaft **41**, 444.


d
c
a

« Die Ester der Triphenylessigsäure sind sehr schwer verseifbar. So lieferte der Äthylester beim kurzen Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Kalilauge gar keine Triphenylessigsäure. Erst beim fünfstündigen Erhitzen mit konzentrierter wässriger Kalilauge ging der größte Teil des Esters in Lösung, aber immer noch blieb ein geringer Anteil unverseiften Esters zurück. »

Der Grund für diesen schwierigen Eintritt der Reaktion dürfte in den sterischen Verhältnissen des Moleküls zu suchen sein. Da nun die Verseifung des Esters nicht gelungen war, wurde versucht, ihn direkt einer Kohlenoxydabspaltung zu unterwerfen, um auf diese Weise zu dem gewünschten Carbinol zu gelangen.

Kohlenoxydabspaltung.

Eine abgewogene Menge des Esters wurde in ein hiezu speziell konstruiertes Kölbchen gebracht. (Siehe die Figur.) Dieses Kölbchen ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen ; in der einen Öffnung befindet sich ein Glasrohr, durch welches man trockenes Kohlendioxyd, das durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt wird, leitet, in der zweiten ein Thermometer, in der dritten ein Tropftrichter mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Kölbchen wird mit einem Cylinder verbunden, der mit Natriumbicarbonatlösung beschickt ist und an ein Schiff'sches Azotometer angeschlossen ist. Nachdem das Kohlendioxyd die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt hatte, ließ man etwa 25–30 ccm Schwefelsäure auf die Substanz fließen und erhitzte dann langsam und unter öfterem Umschütteln des Kölbchens bis auf 100°. Beim Übergießen mit konzentrierter Schwefel-

säure ging der Ester sofort in Lösung und zwar mit braunroter Farbe. Aber erst bei 100° fing die Substanz an, Kohlenoxyd abzuspalten. Bei 110° waren es erst 3 ccm, bei 150° 6 ccm, bei 180° 10 ccm, bei 180–200° 12 ccm, bei 220° 12,2 ccm. Von 180° an war das Auftreten von schwefeliger Säure, die aus der Bicarbonatlösung Kohlendioxyd in kleinen, aufperlenden Bläschen in Freiheit setzte, bemerkbar. Auch färbte sich die Substanz bei dieser Temperatur schwarz.

Eine völlige Konstanz des aufgefangenen Gases im Azotometer war auch innerhalb 20 Minuten nicht zu erreichen ; in den ersten 10 Minuten erfolgte noch eine Zunahme von 0,6, in den zweiten 10 Minuten eine solche von 0,4 ccm.

0,2000 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft
12,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17,9° und 712 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{26}H_{28}O_4$ — CO :
CO = 7,00 %	6,93 %

Das Gas im Azotometer wurde in ammoniakalischer Cuprolösung zur Absorption gebracht. Es wurde von dieser bis auf einen kleinen Rest (Luftstickstoff) aufgenommen.

Wie man sieht, ist die Abspaltung von Kohlenoxyd quantitativ vor sich gegangen ohne Zweifel unter intermediärer Bildung des gewünschten Carbinols. Da sich dasselbe aber beim Eingießen der hinterbliebenen schwefelsauren Lösung in Wasser nicht ausschied, ist anzunehmen, daß es in eine Sulfosäure übergegangen

ist, die in Wasser gelöst geblieben ist. Es war also auch auf diesem Wege die Isolierung des gewünschten Carbinols leider nicht durchführbar. Noch kam eine andere Methode in Betracht, um den obigen Ätherester zur Säure zu verseifen: nämlich die Überführung des Esters in das Amid und die Behandlung des letzteren mit salpetriger Säure nach der Methode von Bouveault. Dieses Verfahren hatte Heyl und Victor Meyer[1] von Triphenylacetamid zur Triphenylessigsäure geführt. Allein die Methode ließ sich nur mit sehr kleinen Quantitäten Substanz ausführen. Bei Verwendung größerer Mengen wurden die Ausbeuten verschlechtert. Unter diesen Umständen erschien die Methode von vornherein nicht geeignet für die Herstellung größerer Mengen des Carbinols.

Endlich könnte man daran denken, das kürzlich beschriebene Verfahren von Bistrzycki und Landtwing[2] zu benützen, nämlich den Ester

$$C_6H_4OC_2H_5$$

$$C_6H_5 - C - C_6H_4OC_2H_5$$

$$COOC_2H_5$$

vermittels Phosphorpentachlorid in das zugehörige Acylchlorid zu verwandeln und durch Erhitzen des letzteren

$$C_6H_4OC_2H_5$$

$$C_6H_5 - C - C_6H_4OC_2H_5$$

$$CO\,Cl$$

[1] Ber. **28**, 2783 [1895].

[2] Bistrzycki u. Landtwing, Ber. der D. chem. Ges. **41**, 686 [1908].

Kohlenoxyd abzuspalten. Diese Reaktion wurde nicht versucht, weil sie erst einige Monate nach dem Abschlusse der vorstehenden Arbeit aufgefunden wurde. Die Untersuchung wandte sich vielmehr jetzt denjenigen Verbindungen zu, welche aus dem Chloratom und den Äthern mehrwertiger Phenole erhalten werden können.

Condensation von o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton mit Veratrol.

2-Oxy-3′,4′-dimethyl-triphenylessigsäurelacton.

2 g o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton wurden mit etwa 50 ccm Benzol in einem Kölbchen am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt, wobei eine klare Lösung entstand. Setzte man nun 2,5 g Aluminiumchlorid hinzu, so schäumte das Gemisch stark auf; die Lösung färbte sich tiefrot bis beinahe schwarz. Die Reaktion war bei weiterem Erwärmen innerhalb einer halben Stunde vollendet. Das Gemisch wurde abgekühlt und mit salzsäurehaltigem Wasser öfter ausgewaschen. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb eine weiße Masse; diese wurde mit Äther zerrieben und erst auf porösem Ton, dann über Paraffin im Exsiccator getrocknet. Die trockene Substanz wurde aus Eisessig unter Zusatz von 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert.

Die Krystalle waren farblose, meistens zu konzentrischen Aggregaten vereinigte Prismen. Sie schmolzen, nach kurz vorhergehendem Erweichen, bei 115°.

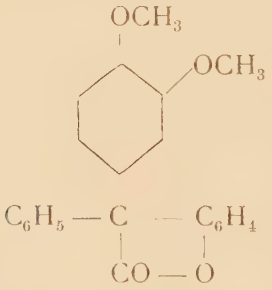
Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 1,5 g. Das Lacton löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit ganz schwach violetter Färbung, die beim Erwärmen erheblich intensiver wird.

Die im Vakuum über Chlorcalcium getrocknete Substanz führte bei der Analyse zu folgenden Zahlen:

0,1814 g Substanz gaben
0,5100 g Kohlendioxyd und
0,0924 g Wasser.

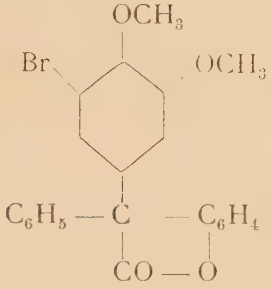
Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$:
C 76,68 %	C 76,30 %
H 5,66 %	H 5,20 %

Die in der Konstitutionsformel



angenommene Stellung der beiden Methoxylgruppen ist zwar nicht bewiesen, doch an sich sehr wahrscheinlich.

2-Oxy-3′-4′triphenylbromessigsäurelacton,



Um das soeben beschriebene Veratrolprodukt näher zu charakterisieren, wurde es einer Bromierung unterworfen.

1 g desselben wurde in Benzol gelöst und mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Brom (0,9 g), das seinerseits mit etwa 2 g Benzol verdünnt war, versetzt. Es trat sofort eine Bromierung ein unter starker Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen. Ist alles Brom eingetragen, so verdunstet man die Hälfte des Benzols im Vakuum über Paraffin, setzt zum Rückstande Ligroin und läßt weiter verdunsten. Den noch etwas öligen Rückstand verreibt man mehrere Male tüchtig mit Äther und trocknet die Masse von Neuem im evakuierten Exsiccator. Der Rückstand wurde dann aus heißem Ligroin krystallisiert. So wurden farblose, feine millimeterlange Prismen erhalten, die in siedendem Ligroin schwer löslich waren.

Das Produkt geht beim Schütteln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe in Lösung, die, wie beim Veratrolderivat selbst, beim Erwärmen viel dunkler wird und erst bei ziemlich starkem Erhitzen in Gelbbraun übergeht.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 186–187°.

Die im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgendes Resultat:

0,1378 g Substanz gaben
0,0632 g Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_4Br$:
Br 18,90 %	18,82 %

Es schien erwünscht, die oben beschriebene Darstellung von Triphenylmethanderivaten mit drei verschiedenen Benzolkernen noch etwas weiter zu verfolgen. Doch machte sich der Übelstand bemerkbar, daß das Ausgangsmaterial — das o-Oxydiphenylessigsäurelacton — wie Seite 20 bemerkt, in nicht quantitativer Ausbeute aus Mandelsäure und Phenol entsteht, weil gleichzeitig p-Oxydiphenylessigsäure in erheblicher Menge gebildet wird. Die Entstehung eines solchen Nebenproduktes war bei Verwendung von p-Kresol ausgeschlossen. Dieses ergab, wie Bistrzycki und Flatau[1] beobachtet haben, eine viel bessere Ausbeute an Lacton. Deshalb wurde jetzt das p-Kresylphenylessigsäurelacton in Arbeit genommen und zunächst in das bereits von Cramer beschriebene Bromprodukt übergeführt, das darauf in das entsprechende Chlorderivat umgewandelt wurde, wie nun beschrieben werden soll.

[1] Ber. **28,** 990 [1896].

Phenyl-p-Kresylchloressigsäurelacton.

Auch hier wurde zunächst versucht, das Phenyl-p-Kresylchloressigsäurelacton direkt aus dem Produkt der Kondensation von Mandelsäure mit p-Kresol herzustellen durch Einwirkung von Chlor auf die in Benzol oder Schwefelkohlenstoff gelöste Substanz, allein auch diesmal vergebens. Es wurde daher der oben beschriebene Weg beibehalten und das gewünschte Chlorprodukt aus dem Bromprodukte hergestellt.

5 g Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton[1] wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst. In diese auf dem Sicherheitswasserbade gelinde erwärmte Lösung wurde 10 bis 20 Minuten lang ein Strom trockenes Chlor eingeleitet. Auch diesmal färbte sich die klare Lösung sofort tief braun, welche Färbung nach und nach in ein helles Gelb überging, ein Farbenwechsel, der das Ende der Reaktion anzeigte. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffes rührte man den Rückstand mit kaltem Ligroin durch, wobei das Produkt sofort fest wurde. Das auf Ton gestrichene Chlorlacton wurde aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Es ist in der Kälte sehr leicht löslich in Äther oder Benzol, auch in heißem Ligroin, etwas weniger in kaltem Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich tief violett. Es bildet Aggregate farbloser, meist rhombenförmiger, langgestreckter Täfelchen vom Schmelzpunkte 52–54°.

Die zur Analyse bestimmte Substanz wurde im Vakuum getrocknet.

[1] Dargestellt nach Cramer, Ber. der D. chem. Ges. **31**, 2820.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1418 g Substanz lieferten
0,0778 g Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2Cl$:
Cl 13,57 %	13,73 %

Das Chlorprodukt ist in dunklen Flaschen aufzubewahren, da es sich im Tageslichte leicht zersetzt.

Kohlenoxydabspaltung aus dem p-Kresyllacton.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch eine Kohlenoxydabspaltung beim Phenyl-p-kresylessigsäurelacton ausgeführt in Analogie zu der auf der Seite 21 und 22 erwähnten Abspaltung aus dem Diphenylessigsäurelacton sowie zu der von Bistrzycki und v. Siemiradzki angegebenen Abspaltung aus dem p-Kresyldiphenylessigsäurelacton. Es ergab sich, daß hier die Entwicklung von Kohlenoxyd etwa in demselben Maße vor sich ging wie bei dem ersteren der eben genannten Lactone und etwas weiter als bei dem letzteren.

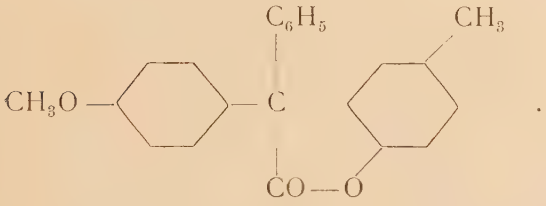
Die Hauptmenge des Kohlenoxyds wurde bei 120–125° entwickelt. Auch diesmal wurde bis auf 220° erhitzt.

0,1840 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft
8,1 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 695 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2 - CO$:
CO = 4,78 %	12,50 %

Kondensation von Phenyl-p-Kresylchloressigsäurelacton mit Anisol.

p′-Methoxy-o-oxy-p-methyltriphenylessigsäurelacton,



Diese Reaktion ging ganz analog der bereits beschriebenen Kondensation von o-Oxydiphenylchloressigsäurelacton mit Anisol vor sich.

2,58 g Phenyl-p-Kresylchloressigsäurelacton wurden in 30 ccm Benzol gelöst und mit 1,08 g Anisol bis zum Sieden am Rückflußkühler erhitzt. Nach Zugabe von 2,6 g Aluminiumchlorid trat eine starke Reaktion ein, indem sich das Gemisch tief braun färbte. Die Weiterverarbeitung erfolgte in der Seite 25 und 26 angegebenen Weise. Das Produkt krystallisiert aus Eisessig auf Zusatz von Wasser in meist sechsseitigen, abgestumpften Prismen oder dicken Täfelchen. Auch aus Alkohol + Wasser krystallisiert die Verbindung gut. In der Kälte ist sie leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht auch in Alkohol.

Der Schmelzpunkt sowohl der aus Eisessig + Wasser als auch der aus Alkohol + Wasser krystallisierten Proben lag zwischen 96 und 97°.

Die im Vakuum getrocknete Substanz lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen :

0,2256 g Substanz lieferten
0,6632 g Kohlendioxyd und
0,1168 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3$:
C 80,18 %	80,00 %
H 5,75 %	5,45 %

Kohlenoxydabspaltung.

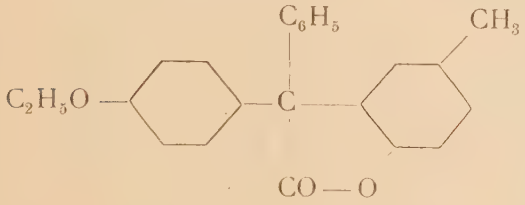
Bei Zusatz von Schwefelsäure nimmt die eben beschriebene Substanz zunächst eine gelbliche Färbung an, die bei 40–50° in blau übergeht. Erst bei 100–120° fängt sie an, Kohlenoxyd abzuspalten. Die Hauptmenge entwickelt sich bei zirka 150°. Es wurde langsam bis auf 220° erhitzt.

0,2436 g Substanz lieferten nach Abzug der beigemengten Luft
4,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 711 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_3 - CO$:
CO 2,07 %	CO 8,48 %

Kondensation von Phenyl-p-Kresylchloressigsäurelacton mit Phenetol:

p'-Äthoxy-o-Oxy-p-methyltriphenylessigsäurelacton,



2 g des Chlorproduktes wurden in Benzol gelöst. Dieser Lösung wurde 1 g Phenetol zugesetzt und das Gemisch am Rückflußkühler bis zum Sieden erhitzt. Auch diesmal trat auf Zusatz von 2 g Aluminiumchlorid momentan eine Rotfärbung ein. Das Kondensationsgemisch wurde noch so lange erhitzt, bis aus dem Kühlrohre keine Chlorwasserstoffdämpfe mehr entwichen. Nachdem die Mischung im Scheidetrichter mit Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt worden war, wurde die Benzolschicht abgehoben und in einer Krystallisationsschale über Paraffin im Vakuum verdunstet. Es schied sich eine weiße, halb ölige, halb krystallinische Masse aus, die auf Ton getrocknet und zwei Mal aus 96-prozentigem Äthylalkohol umkrystallisiert wurde. So wurden mikroskopische, gut ausgebildete, glänzende, farblose, anscheinend prismatische Krystalle mit pyramidalen Abstumpfungsflächen erhalten vom Schmelzpunkt 114 ½ bis 115 ½°.

Die Substanz ist leicht löslich in siedendem Alkohol,

ziemlich leicht auch löslich in kaltem Äther oder Eisessig sowie in kochendem Ligroin, aus dem sie in warzenförmigen, dichten Aggregaten oder mikroskopischen zugespitzten, flachen Nadeln krystallisiert.

Beim Zerreiben mit konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz farblos, beim Erwärmen wird die Lösung zunächst blauviolett gefärbt, dann mißfarbig.

Die zur Analyse bestimmte Probe des p'-Äthoxy-Diphenyl-p-Kresylessigsäurelactons wurde im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet:

0,1647 g Substanz gaben
0,4830 g Kohlendioxyd und
0,0916 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3$:
C 79,98 %	80,00 %
H 6,08 %	6,08 %

Kohlenoxydabspaltung.

Auch bei diesem Körper wird die Hauptmenge des Kohlenoxyds zwischen 140 und 160° entwickelt. Es wurde wieder bis auf 220° erhitzt.

0,2022 g Substanz gaben nach Abzug der beigemengten Luft
3,9 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 711 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_3 - CO$:
CO 2,11 %	CO 8,13 %

II. KAPITEL.

Einige Diphenylmethan-Abkömmlinge.

Die im vorigen Kapitel beschriebene Untersuchung geht, aus von dem Brom-o-Oxydiphenylessigsäurelacton, das, wie erwähnt, durch die ungemein große Beweglichkeit seines Bromatoms ausgezeichnet ist. Letztere hatte Bistrzycki und seine Mitarbeiter zur Darstellung einer Reihe von interessanten Abkömmlingen der Diphenylessigsäure geführt. Es lag nahe, zu versuchen, ob auch weitere Derivate der o-Oxydiphenylessigsäure in in der gleichen Weise bromierbar wären wie das Lacton, nämlich im Essigsäurerest, und ob das eventuell einzuführende Bromatom dann noch eine ähnliche Beweglichkeit zeigen würde. Die erhaltenen Resultate lassen, wie gezeigt werden soll, ein weiteres Studium dieser Frage aussichtsvoll erscheinen.

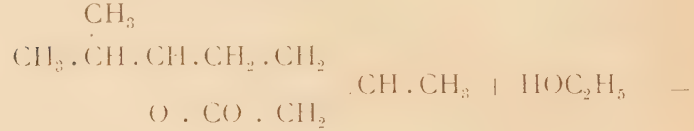
o-Oxydiphenylessigsäureäthylester,

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}} - C_6H_4(OH)$$

Daß der Lactonring des o-Oxydiphenylessigsäurelactons verhältnismäßig leicht zu spalten ist, ist schon von Bistrzycki und Flatau[1], sowie von Cramer[2]

[1] Bistrzycki u. Flatau, Ber. **28,** 990 [1895].
[2] Cramer, Ber. **31,** 2813 ff [1898].

gezeigt worden. Letzterer wies unter anderem nach, daß eine solche Sprengung unter Aufnahme der Elemente des Äthylalkohols eintritt, wenn eine absolut alkoholische Lösung des Lactons unter Kühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wird und darauf einige Zeit sich selbst überlassen bleibt. Es entsteht in diesem Falle der o-Oxydiphenylessigsäureäthylester. Eine ähnliche Spaltung eines Lactonringes haben v. Baeyer und Villiger[1] beobachtet, als sie Menthonlacton mit alkoholischer Schwefelsäure 24 Stunden stehen ließen, wobei sie 2–6-Dimethyloctan-3-ol-8-säureäthylester erhielten:



Ganz ähnlich wird das o-Oxydiphenylessigsäurelacton in den entsprechenden Äthylester übergeführt, wenn man seine absolut-alkoholische Lösung unter Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure drei bis vier Stunden lang kocht. Selbst wenn hier das Hinzufügen von Schwefelsäure unterlassen wird, tritt die Addition von Alkohol bei längerem Kochen ein. Wird nun der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit Wasser versetzt, so fällt der rohe Ester

[1] v. Baeyer u. Villiger, Ber. **33,** 860 [1900].

aus. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol, unter Zusatz von Wasser, bildet er verhältnismäßig große, sechsseitige Prismen, die bei 107–109° (nach Cramer bei 104–106°) schmelzen.

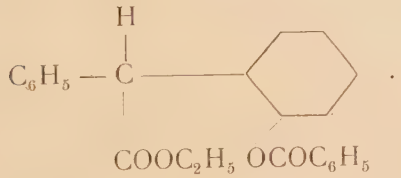
Es ist schwer löslich in siedendem Ligroin. Leicht löslich in kaltem Alkohol oder Benzol. Die zur Analyse bestimmte Menge wurde im Vakuum-Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1520 g Substanz lieferten
0,4166 g Kohlendioxyd und
0,0836 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_3$:
C 74,75 %	75,00 %
H 6,11 %	6,25 %

Der Analyse zufolge liegt der vermutete Ester der o-Oxydiphenylessigsäure tatsächlich vor. Um ihn noch näher zu untersuchen, wurde er zunächst einer Benzoylierung unterzogen.

o-Benzoxydiphenylessigsäureäthylester,



$COOC_2H_5$ $OCOC_6H_5$

2,6 g des Esters wurden in 5-prozentiger Natronlauge gelöst. Hierauf wurden 4,2 g Benzoylchlorid (2 Mol.) nach und nach hinzugegeben. Die Lösung

färbte sich sofort gelb bis rötlich, auch erwärmte sie sich dermaßen, daß von Zeit zu Zeit abgekühlt werden mußte, jedoch nicht zu stark, um die Reaktion, die am vorteilhaftesten bei 30–35° vor sich geht, nicht allzu sehr zu verzögern. Auch muß Sorge dafür getragen werden, daß die Lösung stets alkalisch bleibt. Es schied sich alsbald eine rötliche Masse aus, teils fest, teils ölig, die durch starkes Abkühlen mit Eiswasser und Reiben mit dem Glasstabe bald ganz fest wurde.

Aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, schmilzt die Substanz nach kurz vorhergehendem Erweichen unzersetzt bei 108 ½°.

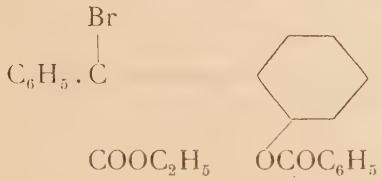
Aus wässerigem Alkohol kann sie in langgestreckten, meist sechsseitigen Täfelchen erhalten werden. Ebenso beim Verdunsten einer ätherischen Lösung. Auch aus Ligroin ist sie krystallisierbar. Sie erweist sich ziemlich leicht löslich in kaltem absolutem Alkohol, sehr leicht in kaltem Aceton oder Benzol; leicht auch in heißem Ligroin oder kaltem Äther.

Die im Vakuum getrocknete Analysensubstanz ergab folgende Zahlen:

0,1864 g Substanz lieferten
0,5254 g Kohlendioxyd und
0,0944 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{20}O_4$:
C 76,67 %	76,87 %
H 5,55 %	5,62 %

o-Benzoxydiphenylbromessigsäureäthylester,



Nun wurde das Benzoylprodukt bromiert. Es zeigte sich hierbei, daß diese Bromierung im Vergleiche zu den oben, Seite 23 und 29, erwähnten Bromierungen der Lactone schlecht von statten ging. Sie vollzog sich fast nur in der Wärme.

2 g Benzoylester wurden in Chloroform gelöst und auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Es wurde dann nach und nach die berechnete Menge Brom (1 Mol.) zugegeben. Wie schon bemerkt, erfolgte die Bromierung sehr langsam. Das Chloroform wurde nun im Vakuum über Paraffin verdunstet und der Rückstand mit Ligroin verrieben. Die so erhaltene halb feste, halb ölige Masse wurde dann auf porösem Ton getrocknet. Aus Chloroform unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisiert, bildete der Körper mikroskopische, flache Prismen, die sich sehr leicht in kaltem Chloroform, leicht auch in heißem Ligroin lösen. Er schmilzt nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 103–104°. Nach dem Trocknen lieferte das Produkt bei der Brombestimmung folgendes Resultat:

0,1720 g Substanz gaben
0,0740 g Silberbromid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{19}O_4 . Br$:
Br 18,30 %	18,22 %

Der Analyse zufolge ist nur ein Bromatom einge-

treten. Es war sowohl möglich, daß die Bromierung im Phenolkern, wie auch, daß sie im Essigsäurerest erfolgt war. Um hierüber eine Entscheidung zu treffen, wurde das Produkt mit Natriumäthylat erwärmt. Im ersten Falle war keine Einwirkung desselben zu erwarten, im letztern war dagegen eine Abspaltung von Bromnatrium (Austausch von Brom gegen die Äthoxygruppe) wahrscheinlich.

0,13 g metallisches Natrium (entsprechend 5 Atomen Natrium) wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 0,5 g des Produktes im zugeschmolzenen Rohre während zwei Stunden im Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein weißer, krystallinischer Körper aus. Der ganze Rohrinhalt wurde in einer Porzellanschale bis zur Trockene verdampft und mit Wasser aufgenommen. Die so erhaltene wässerige Lösung wurde filtriert und das klare Filtrat mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schied sich ein öliger Körper aus (vermutlich ein Gemisch von o-Äthoxydiphenyläthoxyessigsäure und Benzoesäure), der jedoch durch starkes Abkühlen mit Schneewasser bald fest wurde. Es wurde abfiltriert und auf Ton gestrichen. Eine Probe dieses Körpers zeigte nur noch schwache Spuren von Brom, ein Zeichen, daß die Hauptmenge desselben durch die Einwirkung von Natriumäthylat abgespalten worden war. Das schwefelsaure Filtrat wurde mit Silbernitrat versetzt. Sehr langsam schied sich Silberbromid aus. Es wurde getrocknet, erhitzt und gewogen. So wurden statt 18,2 % Brom nur zirka 14 % gefunden. Dazu muß jedoch bemerkt werden, daß die oben angegebenen 0,5 g nicht genau abgewogen worden waren, und daß ein Teil des Broms sehr wohl irgendwelche Nebenreaktionen eingegangen sein konnte.

Phenyl-p-Dioxybromphenylbromessigsäurelacton.

Das Hydrochinon liefert mit der Mandelsäure ein leicht faßbares Lacton in recht befriedigender Ausbeute, die dadurch bedingt wird, daß sich — abweichend vom Phenol — hier keine p-Oxysäure bilden kann. So entstanden aus 10 g Mandelsäure, 14 g Hydrochinon und 40 g 73-prozentiger Schwefelsäure fast 10 g des schon von Bistrzycki und Flatau[1] dargestellten Kondensationsproduktes.

Um zu ermitteln, ob auch in diesem Falle ein Bromderivat mit leicht beweglichem Halogen zu erhalten wäre, wurde der Körper einer Bromierung unterworfen.

2 g des Lactons wurden in trockenem Benzol gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Zu dieser mäßig warm gehaltenen Lösung wurden allmählich 1,8–2 g Brom (2 Atome), das mit einigen ccm Benzol verdünnt war, hinzugegeben. Schon von Anfang an bemerkte man eine starke Entwickelung von Bromwasserstoff; das von neuem zugesetzte Brom wurde stets rasch absorbiert. Ist alles Brom eingetragen, so verdunstet man die Hälfte des Benzols im Vakuumexsiccator über Paraffin, setzt, um das weitere Entweichen von Benzol zu erleichtern, zu dem Rückstande Ligroin und läßt weiter verdunsten. Die hinterbliebene gelbe Masse wurde aus Benzol, besser noch aus Eisessig umkrystallisiert. Sie krystallisiert aus Benzol, in dem sie selbst in der Hitze schwer löslich ist, in mikroskopischen, gelben, dicken Täfelchen oder abgestumpften, dicken Prismen. Diese Lösung ist auch gelb gefärbt.

[1] Bistrzycki u. Flatau, Ber. **28**, 990 [1895].

Die Verbindung löst sich in normalem Alkali bei einigem Schütteln mit violetter Farbe, beim Ansäuern der alkalischen Lösung fallen braune Flocken aus, deren Aussehen an Ferrihydroxyd erinnert. Das Bromprodukt löst sich auch in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim gelinden Erwärmen zunächst dunkelviolett wird, dann einen mißfarbigen bräunlichen Ton annimmt.

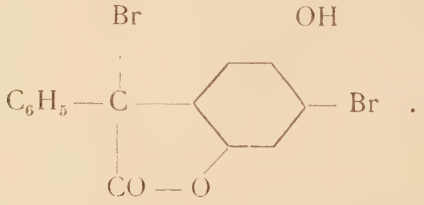
Es schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 172°. Die Schmelze ist braun-orange gefärbt.

Die Brombestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat :

0,1578 g Substanz lieferten
0,1534 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_8O_3Br_2$:
Br 41,36 %	41,66 %

Der Analyse zufolge liegt hier ein dibromiertes Phenyl-p-dioxyphenylessigsäurelacton vor :



Um es darauf zu prüfen, ob es bewegliches Brom enthält, wurde es in einem Einschmelzrohr mit Wasser überhitzt. Es zeigte sich dann, daß auf Zusatz von Silbernitratlösung ein dicker, gelber Niederschlag ent-

stand, daß also wirklich Brom durch bloßes Überhitzen mit Wasser abgespalten worden war, wonach die obige Konstitutionsformel gerechtfertigt erscheint.

Versuche, das Bromatom des Essigsäurerestes durch verschiedene Radikale auszutauschen, sind in Aussicht genommen.

Lebenslauf.

— ◦ —

Am 15. Februar 1875 wurde ich, Carl Ferdinand Bodmann, in Gieboldehausen (Prov. Hannover), als Sohn der Eheleute Carl und Veronika Bodmann geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Vom Jahre 1880 bis 1888 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes, sodann bis 1895 das Bischöfliche Progymnasium und das Königliche Gymnasium zu Duderstadt. 1895 bis 1901 studierte ich an den Universitäten Würzburg und Freiburg (Schweiz), sowie an den Priesterseminarien zu Luzern und Chur Philosophie und Theologie, welches Studium ich aber im Jahre 1901 aufgab, um mich den Naturwissenschaften, speziell der Chemie, Botanik und Bakteriologie zu widmen. Nachdem ich die vorliegende Dissertation Anfang 1907 zum Abschluß gebracht hatte, war ich einige Zeit in der Brauerei zum Cardinal beschäftigt. Am 13. November 1908 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

a) Philosophie und Theologie: Abert, Beck, Erhardt, Feit, Giesler, Goepfert, Grimme †, v. Grüneck, Kihn, Meyenberg, Scholz †, Segesser, Stahl †, Stölzle, Weber, Weiß;

b) Naturwissenschaften: Baumhauer, Bistrzycki, Dhéré, de Girard, Glücksmann, Gockel, Kathariner, v. Kowalski, Ursprung, Westermaier †.

Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtiger Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.